

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-180941

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl. B32B 25/04
B32B 1/08
F16L 11/04

(21)Application number : 08-346317

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1996

(72)Inventor : TANGIKU KOUICHI

SUZUKI ATSUSHI

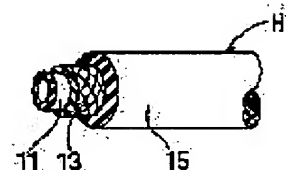
ICHIKAWA MASAYOSHI

(54) RUBBER LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To permit vulcanized bonding even when a second rubber layer, in contact directly with a first rubber layer, is formed of sulfur vulcanized material, by a method wherein the first rubber layer is formed of a first rubber blended matter of peroxide vulcanized material containing sulfur as a co- crosslinking agent.

SOLUTION: A rubber laminate is provided with an inner tube 11, a reinforcing threads layer 13 of porous structural body, in contact with the inner tube 11, and an outer tube 15. Both of the inner tube 11 and the outer tube 15 are formed of the vulcanized matter of EPDM blend and are bonded through vulcanizing. The first rubber layer 11 is formed of the first rubber blend of peroxide vulcanized material, containing powder sulfur as a co-crosslinking agent by a zinc compound non-blended prescription based on EPDM and a second rubber layer 15 is formed of the second rubber blended of sulfur vulcanized material by the blending prescription of zinc compound, such as zinc oxide or the like, whereby a practical bonding strength can be obtained between the first rubber layer 11 and the second rubber layer 15 even though the vulcanized material is different from each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3341608

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許文献1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180941

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int. Cl. ⁶
B32B 25/04
1/08
F16L 11/04

識別記号

F I
B32B 25/04
1/08
F16L 11/04

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-346317

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月 25 日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地

(72) 発明者 丹菊 浩一

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 鈴木 淳

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 市川 昌好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
番地 豊田合成株式会社内

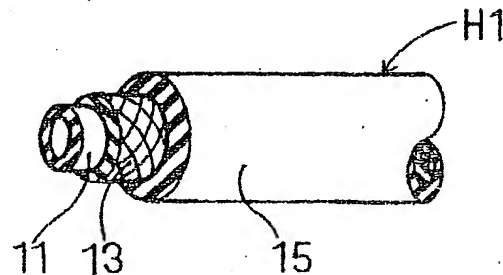
(74) 代理人 弁理士 飯田 堅太郎 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ゴム積層体

(57) 【要約】

【課題】 液面と接触する第一ゴム層を過酸化合物加硫系の EPDM 配合物で形成した場合、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層を硫黄加硫系で形成しても加硫接着可能なゴム積層体を提供すること。

【解決手段】 液面と接触する第一ゴム層 11 と、該第一ゴム層 11 と直接的に接触する第二ゴム層 15 とを備えたゴム積層体。第一ゴム層 11 は、EPDM をベースとし、亜鉛化合物無配合処方、共架橋剤として粉末硫黄を含む過酸化合物加硫系の第一ゴム配合物で形成され、第二ゴム層 15 は、EPDM をベースとし、亜鉛化合物配合処方、硫黄加硫系の第二ゴム配合物で形成されている。そして、第一ゴム層 11 と第二ゴム層 15 とが加硫接着されている。



(2)

特開平10-180941

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液面と接触する第一ゴム層と、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層とを備えたゴム積層体であって、

前記第一ゴム層は、EPDMをベースとし、亜鉛化合物無配合処方、かつ、共架橋剤として硫黄を含む過酸化加硫系の第一ゴム配合物で形成され、

前記第二ゴム層は、EPDMをベースとし、亜鉛化合物配合処方、かつ、硫黄加硫系の第二ゴム配合物で形成され、

前記第一ゴム層と前記第二ゴム層とが加硫接着されてなることを特徴とするゴム積層体。

【請求項2】 請求項1において、少なくとも前記第一ゴム配合物が、補強性無機充填剤としてのカーボンブラックの一部がタルク及び炭酸カルシウムで置換され、前記タルクが、平均粒径：約1～5μm、で、アスペクト比：約5～20の特性を有するものであることを特徴とするゴム積層体。

【請求項3】 請求項1において、前記第一ゴム層と第二ゴム層との間に、多孔構造の補強糸層が介在されてなることを特徴とするゴム積層体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかのゴム積層体で形成されてなることを特徴とする複層ゴムホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液面と接触する第一ゴム層と、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層とを備えたゴム積層体に関する。特に、自動車のウォータホース等に好適なゴム積層体に関する。

【0002】 ここでは、図1に示すような、内管（第一ゴム層）11、補強糸層13、外管（第二ゴム層）15の基本構成を有するウォータホース（補強ホース）H1を、主として例に採り説明するが、これに限られるものではなく、図2・3に示す如く、内管11が第1層・第2層11a、11bからなる補強ホースH2や、補強糸層レスの内管11と外管15とからなる二層ゴムホースH3、更には、図4に示すような、補強糸層13Aが第一ゴム層11Aと第二ゴム層15AとでサンドイッチされたダイヤフラムD等にも適用可能である。

【0003】 以下、本明細書で使用する、ゴムポリマーの略号を下記する。

【0004】 EPDM…エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム

以下の説明で、配合単位は、特に断らない限り、重量単位である。

【0005】

【従来の技術】 ウォータホースとして、例えば、図1に示す如く、内管11と、内管11に外接して多孔構造体の補強糸層13を有し、さらに外管15を有する構造のものがある。そして、この内管11及び外管15は、通

常、加硫接着可能なように、共に、硫黄加硫系または過酸化加硫系のEPDM配合物の加硫物で形成し、補強糸層13は、66-ナイロン糸（ポリアミド繊維）、アラミド繊維、レーヨン繊維等で形成していた。

【0006】 そして、ウォータホース内を流れる冷却水には一般にグリコール類を主成分とする薬剤であるロングライフクーラント（LLC）が添加されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ある特定のLLCが添加された冷却水においては、ゴム中から金属成分（特に亜鉛成分）が溶出される場合がある。この亜鉛成分の溶出は、亜鉛成分がLLC中に添加されている酸成分と反応して沈殿性塩を生成するため望ましくない。

【0008】 従って、少なくとも内管を亜鉛化合物無配合処方のゴム配合物で形成することの要請があった。

【0009】 しかし、硫黄加硫系では、加硫助剤として亜鉛華は必須である。

【0010】 加硫剤としては、通常、活性硫黄放出形有機加硫剤（以下「有機加硫剤」と称す。）を主体とし少量の粉末硫黄を添加したものを使用するため、加硫助剤である亜鉛華が存在しないと有機加硫剤の硫黄放出ができず十分な加硫ができないためである。有機加硫剤を使用するのは、粉末硫黄を使用した場合に発生するサルファブルームやスコーチを避けると共に、耐老化性向上等の見地からである。

【0011】 他方、EPDM配合物の配合処方を、過酸化加硫系とすれば、必ずしも亜鉛華を配合しなくてもよいが、即ち、亜鉛華無配合処方でもよいが、加硫接着の関係から、外管も過酸化加硫系の配合処方とする必要がある。内管と外管の両方を、過酸化加硫系の配合処方とすることは、コスト高となる。

【0012】 他方、ウォータホース等に冷却水を通した場合、昨今の自動車等の電子関連部品の装着率の上昇により、ウォータホース等の連結部品に電気が流れ易い環境になっている。ウォータホース等に冷却水等の電解性液体を通過させた場合、ゴム配合物には多量の体積固有抵抗の低いカーボンブラックが配合される関係上、微量の電気が流れる。このウォータホース等の導電は、ホースと電解性液体（冷却水）との間の電気化学的な反応を促進して望ましくない。

【0013】 本発明は、上記にかんがみて、液面と接触する第一ゴム層を過酸化加硫系のEPDM配合物で形成した場合、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層を硫黄加硫系で形成しても加硫接着可能なゴム積層体を提供することを第一の目的とする。

【0014】 本発明の第二の目的は、ウォータホース等に適用して電解性液体を通過させた場合、固有抵抗値が高く導電し難いゴム積層体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明者らは、上記第一の目的を解決するために、鋭意開発に努力をする過程で、内管（第一ゴム層）を形成する過酸化合物加硫系のEPDM配合物中に、共架橋剤として硫黄を配合すればよいことを見出し、下記構成のゴム積層体に想到した。

【0016】液面と接触する第一ゴム層と、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層とを備えたゴム積層体であって、前記第一ゴム層は、EPDMをベースとし、亜鉛化合物無配合処方、かつ、共架橋剤として硫黄を含む過酸化合物加硫系の第一ゴム配合物で形成され、前記第二ゴム層は、EPDMをベースとし、亜鉛化合物配合処方、かつ、硫黄加硫系の第二ゴム配合物で形成され、前記第一ゴム層と前記第二ゴム層とが加硫接着されることを特徴とする。

【0017】(2) 他、本発明のゴム積層体は、上記第二の目的を、下記構成により解決するものである。

【0018】請求項1において、少なくとも第一ゴム配合物が、それぞれ、補強性無機充填剤としてカーボンブラックの一部がタルク及び炭酸カルシウムで置換され、前記タルクが、平均粒径：約1～5 μ m、で、アスペクト比：約5～20の特性を有するものであることを特徴とする。

【0019】

【手段の詳細な説明】以下、本発明の構成を、詳細に説明をする。従来例と同一部分については、同一図符号を付して、それらの説明の一部または全部を省略する。

【0020】(1) 本発明のゴム積層体の一例である積層ゴムホース（ウォータホース）は、図1に示す如く、内管11と、内管11に外接して多孔構造体の補強系層13を有し、さらに外管15を有する。そして、この内管11及び外管15は、共に、EPDM配合物の加硫物で形成されて加硫接着されている。なお、補強系層13は、66-ナイロン糸（ポリアミド繊維）、アラミド繊維、レーヨン繊維等で形成されている。

【0021】ここで、内管11及び内側層17及び外側層19の肉厚は、通常、それぞれ、0.3～0.7mm、0.9～1.3mm、1.4～1.8mmとする。

【0022】ここで、EPDMとしては、汎用のものを使用できる。通常、プロピレン含量：30～50wt%、ヨウ素価：10～40、ムーニー粘度（ML₁₊₁₀ 100℃）：50～200、の仕様のもを使用可能である。また、ジエンとしては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等を挙げることができる。

【0023】なお、補強系層13は、66-ナイロン糸（ポリアミド繊維）で形成されている。その編角は、通常、50～60°とする。編角が小さ過ぎると、加硫接着有効面積を得難く、編角が大き過ぎると、補強作用を得難くなる。

【0024】(2) 上記において、第一ゴム層を形成する

EPDM配合物（第一ゴム配合物）は、亜鉛華等の亜鉛化合物無配合処方、共架橋剤として粉末硫黄を含む過酸化合物加硫系とする。

【0025】ここで有機過酸過物としては、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等を使用できる。

【0026】ここで、有機過酸化物の配合量は、通常、5～30 phr、望ましくは、8～25 phrとする。

【0027】上記共架橋剤である粉末硫黄の配合量は、通常、0.05～2.0 phr、望ましくは、0.1～0.5 phrとする。粉末硫黄配合量が過少では、第二ゴム層との間に加硫接着作用を奏し難く、他方過多では、相対的に過酸化合物配合量を少なくする必要があり、加硫ゴムの圧縮永久歪み性が大きくなり、所要の耐へたり性を得難くなる。

【0028】そして、有機過酸化物の他に、通常、過酸化合物加硫系の配合処方に配合する副資材、カーボンブラック、プロセスオイル、ステアリン酸、その他副資材を配合する。

【0029】ここで、カーボンブラックの通常配合量（80～180 phr）の、一部を特定タルク／炭酸カルシウムの併用系で置換することが、第一ゴム層の体積固有抵抗値を増大させる見地から望ましい。上記、タルクとしては、平均粒径：約1～5 μ m、で、アスペクト比：約5～20の特性を有するもの（例えば、「ミストロンベバ」日本ミストロン株式会社製、平均粒径：2～3 μ m、アスペクト比：10～100）が望ましい。

【0030】ここで、置換量は、上記通常配合量の9.0wt%以下、望ましくは7.0wt%以下、更に望ましくは5.0wt%以下で、かつ、カーボンブラックの配合量がEPDM配合物組成中3.5wt%以下、望ましくは3.0wt%以下となるような量とする。置換量が過多であると、カーボンブラックの相対的配合量が少なくなり機械的強度を確保し難く、他方、カーボンブラックの配合量が4.0wt%を越えると、所定の大きな固有抵抗値を得難い。

【0031】(3) 次に、第二ゴム層を形成するEPDM配合物（第二ゴム配合物）は、亜鉛華等の亜鉛化合物配合処方、硫黄加硫系とする。

【0032】ここで硫黄加硫系薬剤としては、含硫黄化合物、硫黄の他に、加硫促進剤、加硫促進助剤（ステアリン酸）、スコッチ防止剤等を含む。加硫促進剤としては、スルフェンアミド系、チウラム系、チアゾール系の内から選択される各種加硫促進剤を1種または2種以上組み合わせて使用する。

【0033】上記含硫黄化合物及び硫黄の配合量は、通常、前者：1～5 phr、後者：0.1～2 phrとする。

【0034】そして、硫黄加硫系薬剤の他に、通常の硫黄加硫系の配合処方に配合する副資材、カーボンブラック、プロセスオイル、ステアリン酸、その他副資材を配合する。

(4)

特開平10-180941

5

6

【0035】なお、この第二ゴム配合物にも、第一ゴム配合物と同様、カーボンブラックの通常配合量の、一部をタルク/炭酸カルシウムで置換することが、固有抵抗値の増大と共に機械的強度の確保ができて望ましい(表(2) B・C参照)。

【0036】(4) 上記各第一・第二ゴム配合物で、ウォータホースを製造する場合は、下記の如く行う。

【0037】各第一・第二ゴム配合物は、上記EPDM(ゴムポリマー)にそれぞれの上記に規定する副資材を加えた後、混練・分出して、ホース押出成形用ゴム材料とする。そして、該ゴム材料を用いて、内管11を、汎用押出し機で押出し、続いて、ナイロン糸編組等により補強糸層13を形成した後、連続的に、外管15を押出し、スチーム加熱、型加熱、マイクロ波加熱、熱風加熱、流動床加熱等を、単独または適宜組み合わせで加硫を行う。

【0038】こうして、製造した補強ゴムホースは、後述の試験例で示す如く、第一ゴム層を第二ゴム層との層間接着性が良好であるとともに、カーボンブラックの一部を特定タルク及び炭酸カルシウムで置換したゴム配合物のゴム層は、機械的物性の低下を余り招かずに、体積固有抵抗値が増大している。

【0039】

【発明の作用・効果】本発明の補強ゴムホースは、上記のような構成により、下記のような作用・効果を奏する。

【0040】(1) 液面と接触する第一ゴム層と、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層とを備えたゴム積層体において、第一ゴム層を、EPDMをベースとし、亜鉛華等の亜鉛化合物無配合処方、共架橋剤として粉末硫黄を含む過酸化加硫系の第一ゴム配合物で形成し、第二ゴム層を、EPDMをベースとし、亜鉛華等の亜鉛化合物配合処方、硫黄加硫系の第二ゴム配合物で形成することにより、第一ゴム層と第二ゴム層との間に、加硫系が異なっても、層間に実用強度の接着性が得られる。

【0041】従って、液面と接触する第一ゴム層を過酸化加硫系のEPDM配合物で形成した場合、該第一ゴム層と直接的に接触する第二ゴム層を硫黄加硫系で形成しても実用強度の加硫接着が可能となる。

【0042】よって、第一ゴム層及び第二ゴム層ともに、過酸化加硫系とする必要がなく、高価な有機過酸化物の使用量を少なくすることができる。

【0043】(2) 請求項2に示す如く、カーボンブラックの一部を特定タルク及び炭酸カルシウムで置換した場合は、加硫ゴムの機械的物性の低下を余り招かずに、体積固有抵抗値を増大させることができる。

【0044】ウォータホース等の適用して電解性液体を通過させた場合、固有抵抗値を高くすることができ導電し難い。従って、ホースと電解性液体(冷却水)との間

の電気化学的な反応が促進されない。

【0045】

【試験例】以下、本発明の効果を確認するために行った試験例について説明をする。

【0046】<A>試験方法

表1(過酸化加硫系配合例)及び表2(硫黄加硫系配合例)に示す各配合処方に従って調製して得たゴム配合物材料を用いて、下記項目の各物性試験を行った。

【0047】なお、使用したポリマー(EPDM)は、プロピレン含量:45wt%、ヨウ素価:15、ムーニー粘度(MLV₁₀₀ 100℃):100、第三成分:エチリデンノルボルネンの特性を有するものを使用した。

【0048】また、炭酸カルシウムは、「白艶華CC」(白石工業社製)を使用した。

【0049】(1) 常態物性:JIS K 6301(試験片:ダンベル状3号形)に準じて、スプリング硬さ;H₂(JIS A)、引張強さ;T₂(MPa)、伸び;E₂(%)の各項目について測定をした。

【0050】(2) 圧縮永久歪み試験:JIS K 6301に準じて圧縮永久歪み試験を、120℃×22hの熱処理条件で行い、圧縮永久歪み率;CS(%)を求めた。

【0051】(3) 体積固有抵抗値:JIS K 6911に準じて測定した。

【0052】(4) 亜鉛溶出量:LLC100mL中にゴム片10gを入れ、23℃×48時間浸漬後、ゴム片を取り出し、当該液を遠心分離後、上澄液及び沈殿物(HCl溶解液)について、原子吸光分析によりZn含量をそれぞれ測定し合計して求めた。

【0053】(5) 接着性試験:表示の各配合例からそれぞれ調製した未加硫の2mmtシートを、表3に示す組み合わせで相互に貼り合わせて二層体を得た。該二層体を160℃×25分の条件でプレス加硫を行った後、裁断して各試験片(幅10mm×長さ100mm)を調製した。そして、各試験片について、各温度雰囲気、5.0mm/分の条件で180°剥離試験を行って接着強度(N/cm)を求めた。

【0054】試験結果及び評価

試験結果(接着強さを除く)は表1・2に示し、接着強さの試験結果は、表3に示した。

【0055】(1) 常態物性試験の結果から、本発明で使用する過酸化加硫系のゴム配合物で形成した加硫ゴムは、亜鉛華を配合しなくても、亜鉛華配合の硫黄加硫系のゴム配合物で形成したものと、ほとんど変わらない常態物性を示すことが分かる。

【0056】なお、過酸化加硫系において、共架橋剤である硫黄を0.5以上に増量してもほとんど機械的物性は変わらないことがわかる(ゴム配合物例2~4及び5~7参照)。硫黄加硫系の場合、特定タルク(ミストロンペーバ)のみでは、十分な機械的強度が得難いことが分かる(配合例B・C参照)。

【0057】(2) 圧縮永久歪み試験の結果から、過酸化
物加硫系では、硫黄加硫系に比して、格段に耐へたり性
に優れていることが分かる。特に、過酸化物配合量が、
10部を越えると耐へたり性に優れることが分かる。ま
た、過酸化物加硫系において、共架橋剤である粉末硫黄
の添加量は圧縮永久歪みに影響を与えないことが分か
る。

【0058】(3) 体積固有抵抗値の測定結果から、カー
ボンブラック (CB) の一部を特定タルク/炭酸カルシ

ウム併用系で置換させ、ゴム配合物中のCB含量を35
wt%以下にした場合、体積固有抵抗値は格段に上がるこ
とが分かる (特に表2C・D参照)。

【0059】(4) 接着性試験の結果から、過酸化物及び
硫黄の配合量の影響はほとんど受けないことが分かる。
また、接着強度もいずれも30N/cm以上と実用強度を
示すことが分かる。

【0060】

【表1】

F O 加硫系 配合例		1	2	3	4	5	6	7
西己	ポリマー	100						
	S R Fカーボン	90						
	ミストロンペーパー	30	←	←	←	←	←	←
	炭酸カルシウム	30						
	オイル	50						
	ステアリン酸	2						
合	パーオキサイド	9	13	13	13	15	15	15
	粉末硫黄	0.2	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6
硬さH _a (JIS A)		64	63	64	63	65	64	63
引張り強さT _b (MPa)		10.5	11.4	13.5	14.0	12.2	13.6	13.6
伸びE _b (%)		510	460	470	510	440	450	450
圧縮永久歪C _s (%)		23	14	12	13	13	14	14
体積固有抵抗 (Ω・cm)		10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸
Zn溶出量 (ppm)		0	0	0	0	0	0	0

EPDM
カーボン
ブラック

【0061】

【表2】

S 加硫系 配合例		A	B	C	D	E	F	G
西己	ポリマー	100	100	100	100	100	100	100
	S R Fカーボン	70	80	80	100	105	135	140
	ミストロンペーパー	30	30	60	—	—	—	—
	炭酸カルシウム	30	30	—	—	—	—	—
	オイル	40	50	50	72.5	90	80	90
	ステアリン酸	3	3	3	2	2	3	3
合	亜鉛華	5						
	粉末硫黄	0.6						
	加硫促進剤	2.75	←	←	←	←	←	←
	含硫黄化合物 リターダ	2 0.2						
硬さH _a (JIS A)		64	65	62	68	63	76	74
引張り強さT _b (MPa)		13.7	13.0	5.6	14.6	15.0	13.2	14.1
伸びE _b (%)		510	480	360	480	520	360	420
圧縮永久歪C _s (%)		52	50	55	45	42	57	51
体積固有抵抗 (Ω・cm)		10 ¹³	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ³	10 ³
Zn溶出量 (ppm)		15	14	17	19	20	30	32

EPDM

【0062】

【表3】

(6)

特開平10-180941

9

10

単位: N/cm

第二層 \ 第一層	1	2	3	4	5	6	D	F
B	33	31	30	31	31	30	—	—
D	—	—	—	—	—	—	58	—
F	—	—	—	—	—	—	—	44

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する補強ゴムホースの一例を示す斜視図

【図2】同じく他の一例を示す斜視図

【図3】本発明を適用する二層ゴムホースの一例を示す斜視図

【図4】本発明を適用するダイヤフラムの一例を示す断面図

【符号の説明】

11 内管（第一ゴム層）

11A 第一ゴム層

10 13 補強糸層

15 外管（第二ゴム層）

15A 第二ゴム層

H1 ウォータホース

H2 補強ホース

H3 二層ゴムホース

D ダイヤフラム

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

